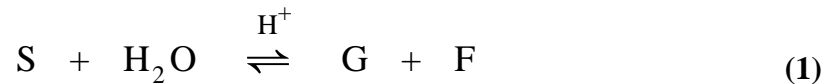


23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum			Versuch Nr. 6								
Thema:	Rohrzuckerinversion											
Aufgabenstellung:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Graphische Ermittlung der Reaktionsordnung 2. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 3. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Rohrzuckerinversion 											
Material:	Polarimeter mit Na-Spektrallampe und thermostatisierbarer Küvette, Thermostat, 1 Thermometer, 3 Vollpipetten (25 ml), 4 Meßkolben (50 ml), Peleusball											
Substanzen:	1 m Rohrzuckerlösung in Wasser, 2 m HCl, Spritzflasche mit demineralisiertem Wasser Reaktionsgemische: <ol style="list-style-type: none"> 1. 25 ml 1,0 m Rohrzuckerlösung + 25 ml 2 m HCl bei 25 °C 2. 25 ml 0,5 m Rohrzuckerlösung + 25 ml 2 m HCl bei 25 °C 3. 25 ml 1,0 m Rohrzuckerlösung + 25 ml 2 m HCl bei 37 °C 											
Ablauf:	<ol style="list-style-type: none"> 1: Die Rohrzucker- und die HCl-Lösung werden auf die gewünschte Temperatur vortemperiert 2: Bestimmung des Drehwinkels der 1 m Rohrzuckerlösung bei der eingestellten Temperatur 3: Herstellung des Reaktionsgemisches Nr. 1 (Zeitpunkt $t = 0$); Bestimmung der Drehwinkel in Abhängigkeit von der Zeit im Abstand von ca. 5 min 4: Wiederholung mit Gemisch Nr. 2 5: Wiederholung des Versuchs (1 - 3) mit Reaktionsgemisch Nr. 3 bei 37 °C 6: Bestimmung der Drehwinkel nach Ablauf der Reaktion bei 25 °C und bei 37 °C <p>Datensammlung <i>Spezifische Drehwinkel der Reaktanden für die Na-D-Linie bei 20 °C</i></p> <table border="1" data-bbox="371 946 1043 1054"> <thead> <tr> <th>Substanz</th> <th>Saccharose</th> <th>Fructose</th> <th>Glucose</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\gamma / ^\circ \text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{dm}^{-1}$</td> <td>+ 66,4</td> <td>- 92</td> <td>+ 52,7</td> </tr> </tbody> </table> <p>Angaben aus: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, 6. Auflage, II. Band, 8. Teil, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1962.</p>				Substanz	Saccharose	Fructose	Glucose	$\gamma / ^\circ \text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{dm}^{-1}$	+ 66,4	- 92	+ 52,7
Substanz	Saccharose	Fructose	Glucose									
$\gamma / ^\circ \text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{dm}^{-1}$	+ 66,4	- 92	+ 52,7									
Lernziel: - Polarisiertes Licht - Reaktionsordnung - Aktivierungsenergie und -entropie - Katalyse	Diskussionspunkte: - Molekulare Ursachen der Drehung der Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht - optische Antipoden - Wellenlängenabhängigkeit der Drehung - Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	Auswertung: - Graphische Ermittlung der Reaktionsordnung (Auftragung gemäß 1. und 2. Ordnung) - Ermittlung der Geschwindigkeitkonstanten β und des Produkts $k_3 K$ (s. Gl. (6)) - Ermittlung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor										

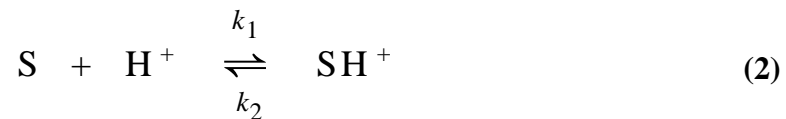
Theorie zu Versuch Nr. 6:

Rohrzuckerinversion

Rohrzucker (Saccharose, S) ist ein Disaccharid, das in einer protonenkatalysierten Reaktion in die Monosaccharide Glucose (G) und Fructose (F) aufgespalten wird



Diese Reaktion verläuft über das Gleichgewicht (2),



dessen Einstellungsgeschwindigkeit groß gegenüber der Geschwindigkeit der Weiterreaktion (3) ist



Für die Konstante K des Gleichgewichts (2) gilt

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_{\text{S}} c_{\text{H}^+}} \quad (4)$$

und für die Geschwindigkeit der Weiterreaktion (3)

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{G}}}{dt} &= k_3 c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{SH}^+} \stackrel{(4)}{=} k_3 c_{\text{H}_2\text{O}} K c_{\text{S}} c_{\text{H}^+} \\ &= \beta c_{\text{S}} = - \frac{dc_{\text{S}}}{dt} \end{aligned} \quad (5)$$

Die Konzentrationen des Wassers und der Protonen bleiben während der Reaktion konstant, da Wasser und Säure im Überschuß vorliegen und die Protonen außerdem katalytisch wirksam sind. Es handelt sich also um eine Reaktion, die pseudo 1. Ordnung ist. β bezeichnet man als Bruttoreaktionskonstante. Zur Zeit $t = t_1$ ist $c = c_1$ und man erhält für die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes

$$\ln \frac{c_1}{c} = \beta (t - t_1) \quad (6)$$

Zur Verfolgung der Reaktion wird die von der Zeit abhängende optische Drehung gemessen.

Rohrzucker ist optisch rechtsdrehend, d. h. die Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht wird - von der Lichtquelle aus gesehen - um einen bestimmten Winkel im Uhrzeigersinn gedreht. Glucose ist ebenfalls rechtsdrehend, die Fructose ist dagegen stark linksdrehend. Bei vorgegebener Wellenlänge des polarisierten Lichts ist der Betrag des Drehwinkels α proportional zur Schichtdicke d und zur Konzentration c der optisch aktiven Moleküle, wobei die Proportionalitätskonstante als spezifische Drehung γ bezeichnet wird.

$$\alpha = \gamma c d \quad (7)$$

Dabei ist zu beachten, daß die Konzentration als Massenkonzentration (in g/ml) und die Schichtdicke in dm angegeben wird. Die Einheit tabellierter spezifischer Drehungen ist also $[\gamma] = ^\circ / (\text{g/ml}) \text{ dm} !$

Der von der Zeit abhängende Drehwinkel der Lösung setzt sich additiv aus den Drehwinkeln der einzelnen Komponenten zusammen:

$$\alpha(t) = [\gamma_S c_S + \gamma_G c_G + \gamma_F c_F] d \quad (8)$$

Da Glucose und Fructose die gleiche Molmasse ($M_{G,F}$) besitzen ist $c_F = c_G$. Zwischen der Einwaagekonzentration der Saccharose c_0 , der Konzentration der Saccharose zu einer beliebigen Zeit c_S und der Konzentration der Glucose c_G zur gleichen Zeit t besteht die Beziehung

$$c_G = \frac{M_G}{M_S} (c_0 - c_S) \quad (9)$$

Damit erhält man aus Gl. (8)

$$\alpha(t) = \left[\gamma_S c_S + (\gamma_G + \gamma_F) \frac{M_G}{M_S} (c_0 - c_S) \right] d \quad (10)$$

Für $t \rightarrow \infty$ geht c_S gegen Null und $\alpha(\infty)$ nimmt einen stationären Wert an:

$$\alpha(\infty) = A c_0 d \quad (11)$$

mit

$$A = (\gamma_G + \gamma_F) \frac{M_G}{M_S} \quad (12)$$

Umformen von Gleichung (10) führt zu

$$c_S = \frac{\alpha(t) - A c_0 d}{\gamma_S - A d} \quad (13)$$

Analog erhält man zu Beginn der Messung ($t = t_1$)

$$\alpha(t_1) = [\gamma_S c_{S,1} + A (c_0 - c_{S,1})] d \quad (14)$$

und daraus

$$c_{S,1} = \frac{\alpha(t_1) - A c_0 d}{\gamma_S - A d} \quad (15)$$

Einsetzen der Gleichungen (13) und (15) in das Geschwindigkeitsgesetz Gl. (6) ergibt daher

$$\ln \frac{\alpha(t) - A c_0 d}{\alpha(t_1) - A c_0 d} = \beta (t - t_1) \quad (16)$$

Phänomenologisch läßt sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r als Funktion der Temperatur T mit der Arrhenius-Gleichung (17) beschreiben.

$$k_r(T) = A \exp \left(- \frac{E_A}{R T} \right) \quad (17)$$

R ist die Gaskonstante, E_A die Aktivierungsenergie und A der Frequenzfaktor. Mißt man k_r bei zwei verschiedenen Temperaturen T_a und T_b , so erhält man zunächst die Aktivierungsenergie aus

$$E_A = R \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) \ln \frac{k_r(T_a)}{k_r(T_b)} \quad (18)$$

und anschließend den Frequenzfaktor aus (17).

Nach der Eyring'schen Theorie des aktivierten Komplexes kann man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion in Lösung als

$$k_r(T) = \frac{k_B T}{h (c^\ominus)^{n-1}} \exp\left(\frac{\Delta s_A}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_A}{R T}\right) \quad (19)$$

formulieren. Hierin ist Δs_A die Aktivierungsentropie und Δh_A die Aktivierungsenthalpie, k_B ist die Boltzmann-Konstante, c^\ominus die Konzentrationseinheit (z. B. mol/l) und n die Reaktionsordnung. Für nicht zu große Temperaturbereiche können Δs_A und Δh_A als konstant betrachtet werden. Bildet man die Ableitung von Gl. (18) und vergleicht mit der entsprechend abgeleiteten Arrheniusgleichung

$$-\frac{d \ln k_r}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \stackrel{(19)}{=} \frac{\Delta h_A + R T}{R} \stackrel{(17)}{=} \frac{E_A}{R} \quad (20)$$

so erhält man für die Aktivierungsenergie

$$\begin{aligned} \Delta s_A &\stackrel{(19)}{=} R \ln\left(\frac{k_r(T) h (c^\ominus)^{n-1}}{k_B T}\right) + \frac{\Delta h_A}{T} \\ &\stackrel{(19),(16)}{=} R \ln\left(\frac{A h (c^\ominus)^{n-1}}{e k_B T}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

wobei e die Basis des natürlichen Logarithmus ist. Negative Werte der Aktivierungsentropie deuten im allgemeinen auf eine Komplexbildung im Übergangszustand von elementaren Reaktionsschritten hin. Positive Werte deuten dagegen auf einen lockeren Übergangszustand, wie er bei Dissoziationsprozessen zu erwarten ist.